

**ANTIREFLECTION-FILM COMPOSITION FOR MICROLITHOGRAPHY AND
PATTERN FORMATION METHOD USING IT****Publication number:** JP8062835**Publication date:** 1996-03-08**Inventor:** JIEEMUSU TOMASU FUAHEI; BURAIAN UEIN
HAABUSUTO; REO ROORENSU RENEHAN; UEIN
MAATEIN MOROO; GARII TOMASU SUPINITSURO;
KEBUIN MAIKERU UERUSHIYU; ROBAATO RABUIN
UTSUDO**Applicant:** IBM**Classification:****- international:** G03F7/004; C08G65/40; C08G67/00; C09D171/00;
G03F7/09; G03F7/11; H01L21/027; G03F7/004;
C08G65/00; C08G67/00; C09D171/00; G03F7/09;
G03F7/11; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/004;
C08G67/00; G03F7/11; H01L21/027**- European:** C08G65/40D; C09D171/00; G03F7/09A**Application number:** JP19950190296 19950726**Priority number(s):** US19940281398 19940727**Also published as:**EP0698823 (A1)
US5736301 (A1)
US5607824 (A1)
EP0698823 (B1)**Report a data error here****Abstract of JP8062835**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material suitable for an antireflection film, used in microlithography by far-UV light. **SOLUTION:** A copolymer of benzophenone and bisphenol A is known to have far-UV absorptivity. Then, the copolymer is useful particularly as the antireflection film in the field applying microlithography. The absorption at 248nm is intensified, when anthracene is introduced into the copolymer. The terminalstopping agent used for the copolymer is widely changeable according to the need of a user and is so selectable as to promote adhesiveness, stability and absorption of different wavelengths.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-62835

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 6			
C 0 8 G 67/00	N R A			
G 0 3 F 7/11	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				

H 0 1 L 21/ 30 5 7 4
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-190296
(22)出願日 平成7年(1995)7月26日
(31)優先権主張番号 2 8 1 3 9 8
(32)優先日 1994年7月27日
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 390009531
インターナショナル・ビジネス・マシー
ズ・コーポレーション
INTERNATIONAL BUSIN
ESS MASCHINES CORPO
RATION
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)
(72)発明者 ジェームス・トマス・ファヘイ
アメリカ合衆国12603 ニューヨーク州ボ
ーキープシー ティタスヴィル・ロード
321
(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外2名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マイクロリソグラフィ用の反射防止膜組成物と、それを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 遠紫外光によるマイクロリソグラフィに用い
る反射防止膜に適した材料を提供する。

【構成】 ベンゾフェノンとビスフェノールAのコポリ
マーは遠紫外光吸収性を有することが示された。したが
って、このコポリマーはマイクロリソグラフィ応用分野
における反射防止膜として特に有用である。アントラセ
ンをコポリマー中に導入すると248nmでの吸収が強化
される。コポリマーに用いられる末端停止剤は使用者
の必要に応じて広く変えることができ、接着性、安定
性、および異なる波長の吸収を増進するように選択す
ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビスフェノールAモノマーとベンゾフェノン・モノマーとを含むコポリマーを基板の表面に塗布するステップと、

上記コポリマーの上にフォトレジストを塗布するステップと、

上記フォトレジストを遠紫外放射線によってパターン形成するステップとを含み、上記コポリマーが上記基板の上記表面から反射される遠紫外放射線を減少させることを特徴とする、遠紫外放射線によるフォトレジスト材料

のパターン形成方法。

【請求項2】上記コポリマーがアントラセンを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】上記コポリマーが、水酸基、アルキルエー*

*テル、アルキルアントラセン、アルキルクマリン、アルキル芳香族アジド、およびアルコキシシランからなる群から選ばれた残基で終端することを特徴とする、請求項2に記載の方法。

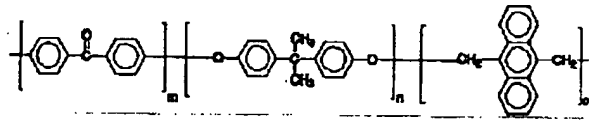
【請求項4】25重量%以下の、ビスフェノールAモノマーとベンゾフェノン・モノマーとを含むコポリマーと、

少なくとも75重量%の上記コポリマー用の溶剤とを含むことを特徴とする、反射防止膜組成物。

【請求項5】上記コポリマーがさらにアントラセン・モノマーを含むことを特徴とする、反射防止膜組成物。

【請求項6】上記コポリマーが

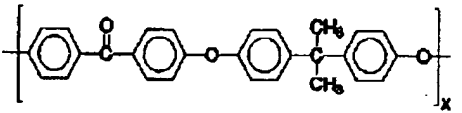
【化1】



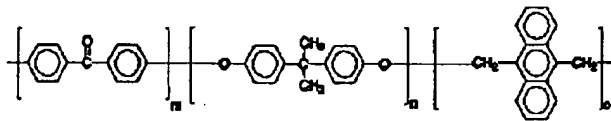
であって、式中m、n、およびoは組成物中のモノマー成分の相対パーセントを表し、 $n(\%) = 100 - (m(\%) + o(\%))$ の関係にあり、上記コポリマーの分子量が10000と80000の間であることを特徴とする、請求項4に記載の反射防止膜組成物。

【請求項7】上記コポリマーが

【化2】



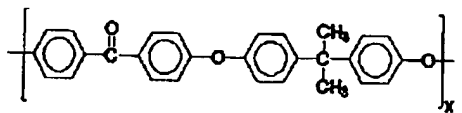
※



であって、式中m、n、およびoは組成物中のモノマー成分の相対パーセントを表し、 $n(\%) = 100 - (m(\%) + o(\%))$ の関係にあり、上記コポリマーの分子量が10000と80000の間であることを特徴とする反射防止膜組成物。

【請求項9】下式の化合物

【化4】



であって、式中xは1より大きく、上記共重合体の分子量が10000と80000の間であることを特徴とする反射防止膜組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

※であって、式中xは1より大きく、上記共重合体の分子量が10000と80000の間であることを特徴とする、請求項4に記載の反射防止膜組成物。

【請求項8】下式の化合物

【化3】

【産業上の利用分野】本発明は一般にマイクロソグラフィに用いられる反射防止膜に関し、より詳しくは、遠紫外(DUV)波長で吸光特性を有する反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロソグラフィは、半導体チップやウエーハなどの基板上にミクロンおよびサブミクロンの大きさのパターンを形成することを目的とする。このような小さい寸法のパターンを形成することは極めて困難である。しばしば、フォトレジストの下基板表面は欠陥や表面の不均質を有し、ときにはざらざらしたり多くの波形を生ずることがあり、その結果、基板表面の各所でレジスト層の厚みに差異ができる。下の基板の表面形状の凹凸は、フォトレジスト材料に結像させるために用いられる光とほぼ同じ大きさの、高さの変動を示す可能性がある。ほとんどのフォトレジストはDUV放射線

に対して透明である。従って、フォトレジストがパターン形成されるとき、フォトレジストに結像させるために用いられるDUVは下の基板の表面で反射する。集積回路の製造に通常用いられるシリコンおよびアルミニウムはDUV光をよく反射する。下の基板の表面からの反射は、下の基板の凹凸と相まって、結像されつつあるフォトレジスト材料中に不均一な光の分布を生ずる。この結果、得られるフォトレジスト材料中に多くの意図しない反応物が生ずる。

【0003】ミクロンおよびサブミクロンの大きさのパイアおよびチャンネルを持つ非常に鮮鋭なパターンを形成するには、フォトレジストのパターン形成中にできる人工物の数を最小にしなければならない。マイクロリソグラフィにおける最近の進歩は、フォトレジストと基板の間に反射防止膜(ARC)を入れることにより、パターン形成されたフォトレジスト中の意図しない反応物の数を劇的に減少させ得ることを実証した。マイクロリソグラフィ・プロセスにおけるARCの利用は、従来技術で詳細に議論されている。ホーン(Horn), Solid State Technology, pp. 57-62, November, 1991は、フォトリソグラフィを用いて0.5 μ mより高い解像度を得るには、ARCおよび平面化という2つの重要なプロセスが大切であることを明らかにしている。シリコン基板上のアルミニウム成分からの光の反射によるフォトレジスト材料の反射光との反応の問題はホーンの著書で具体的に論じられている。パンパローン(Pampalone)らの米国特許第4609614号は、フォトリソグラフィ用の吸光層を作るために、多官能性アクリレート、メタクリレート・モノマー、染料、および光開始剤を用いることを記載している。パンパローンらの特許では、基板のパターン形成に用いられるフォトレジストが吸収層の上に置かれる。アーノルド(Arnold)らの米国特許第4910122号は、感光層の下に挿入される、吸光性染料を含むARCを開示している。ザイガ(Ziger)らの米国特許第5126289号は、表面の最大凹凸の少なくとも3倍の厚みのARCをスピン・コートして、フォトレジスト塗布の前に基板とARCの組合せを平面にする方法を述べている。フレイム(Flaim)らの米国特許第5234990号は、ARCとしてポリスルホンおよびポリ尿素樹脂を使用することを開示している。

【0004】ポリマー主鎖中のモノマーによって提供される固有の吸光特性を有するARC材料が必要とされている。ポリマー担体中に分散された染料を含む従来技術の組成物には、染料をポリマー中に均一に分布させるための余分な処理ステップを必要とする欠点と、染料の分布のわずかな不均一性が反射防止性の不均一性をもたらし得るという欠点がある。さらに、小さい分子または単量体の染料はフォトレジスト溶液による上塗りの際に滲み出す傾向がある。ARC層の厚みはできるだけ小さくすべきであるので、ARCのわずかな不均一性がパター

ン形成結果に悪影響を及ぼす可能性がある。フレイムらの米国特許第5234990号に記載されたポリ尿素およびポリスルホン樹脂には、ポリマー主鎖によって多少の固有の吸光性が付与されるという利点がある。しかし、これらの材料は多くのパターン形成プロセスに用いるには適していないと考えられる。したがって、ARCとして有用な代替ポリマーが見つければ有益である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はARCとして有用な新規ポリマーを見つけることである。

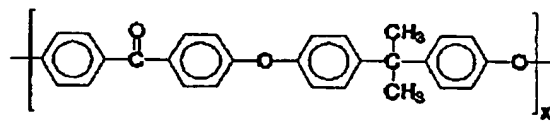
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ベンゾフェノンとビスフェノールAとのコポリマーが248nmに高い吸光度を有することが分かった。したがって、このコポリマーはマイクロリソグラフィに利用されるARCとして有用であると考えられる。ポリマー主鎖にアントラセンを含むモノマーを加えれば、248nmでの吸光度をさらに増大させることができる。

【0007】

【実施例】ベンゾフェノンとビスフェノールAとから形成され、下式を有するコポリマー

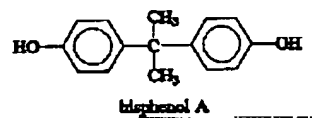
【化5】



式中、xは1より大であって、分子量1万ないし8万のコポリマーがARCとして用いるに好適な性質を有することが判明している。コポリマーは4, 4'-イソプロピリデン・ジフェノール(ビスフェノールAモノマー)と4, 4'-ジハロベンゾフェノン(ベンゾフェノン・モノマー)との縮合反応で形成される。

【0008】下式を有するビスフェノールAモノマー

【化6】



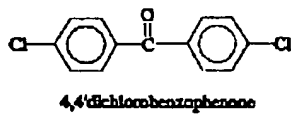
は、環状ケトン(シクロペンタノンやシクロヘキサノンなど)などの適当な担体または溶剤中に溶解または分散できる溶解特性を有するコポリマーを与える。4, 4'-メチレン・ジフェノール(ビスフェノールF)をベースとするポリマーは、ビスフェノールAをベースとするものと異なり、イソプロピリデン構造がポリマーに付与する主鎖の柔軟性に欠けるので、本来的に溶解性が低い(たとえば、ビスフェノールF・ベースのポリマーは、より容易に結晶化する)。ARC材料は通常、スピン・コート、ディップ・コート、その他の適当な方法で基板上に塗布され、塗布プロセスでARC材料を基板表面全域に均一に分布させることが不可欠なので、ARC材料

5

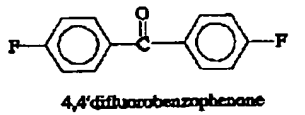
にとって担体に対する溶解性は重要である。しかし、ARCポリマーはまた、通常のレジスト塗布用の溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ジグリムなど）に対して不浸透性、不溶性でなければならない。

【0009】ハロゲンやその類似物など、ビスフェノールAの水酸基と縮合する残基を有するベンゾフェノン・モノマーは、このコポリマーに固有のDUV吸収特性を付与する。ベンゾフェノン・モノマーは、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンまたは4, 4'-ジフロロベンゾ

フェノンであることが好ましく、以下に次の式で示される。



【化8】



ベンゾフェノンは248 nmに特に強い吸収を有する。したがって製造されるコポリマーは248 nmでフォトレジストをパターン形成するためのARCとして特に有用である。

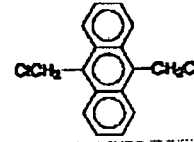
【0010】ビスフェノールAモノマーはフェニル環に結合した水酸（-OH）官能基を有し、ベンゾフェノン・モノマーはハロゲン官能基（-Cl、-Fなど）を有するものと上に記したが、官能基の付き方を逆にしても同等のコポリマーを製造することができることを理解されたい。したがって、本発明の実施の範囲内で、ビスフェノールAモノマーは4, 4'-イソプロピリデンジフェノールおよび4, 4'-ジハロイソプロピリデンジフェニルの両者を含み、ベンゾフェノン・モノマーはジハロベンゾフェノンおよびジヒドロキシベンゾフェノンの両者を含む。

【0011】コポリマーは理想的には1-50%のビスフェノールAモノマーと50-99%のベンゾフェノン・モノマーとを含む組成物から製造される。ジハロベンゾフェノンおよびジヒドロキシベンゾフェノンの両者をビスフェノールAモノマーと組み合わせて用いることにより、ビスフェノールAモノマーより多い量のベンゾフェノン・モノマーを溶液に含ませることができる。このようにすると、ベンゾフェノン・モノマーはそれ自体でも、ビスフェノールAモノマーとも縮合できる。両種のビスフェノールAモノマー（4, 4'-イソプロピリデンジフェノールおよび4, 4'-ジハロイソプロピリデンジフェニル）が溶液に存在できることを理解されたい。

6

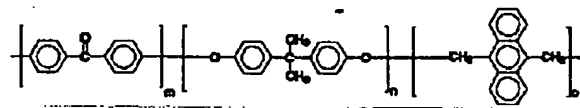
【0012】ポリマー主鎖中にベンゾフェノン以外の発色団を含ませることにより吸光特性が増強できることも分かった。具体的には、9, 10-ジクロロメチルアントラセンは次式で表され、

【化9】



248 nmに強い吸収を有する。9, 10-ジクロロメチルアントラセンをベンゾフェノン・モノマーおよびビスフェノールAモノマーと反応させると、下記の一般式を有するコポリマーが生成する。

【化10】



式中、m、n、およびoは組成物中のモノマー成分の相対パーセントを示し、 $n(\%) = 100 - (m(\%) + o(\%))$ の関係にある。上記の議論と同様に、アントラセン・モノマーは上に示したハロゲン（塩素）官能基の代わりに水酸官能基を有することもできる。したがって、アントラセン・モノマーは両種のベンゾフェノン・モノマーおよび両種のビスフェノールAモノマーと同様に、他のアントラセン・モノマーとも結合させることができる。また、上記の議論と同様に、ベンゾフェノン・モノマーとアントラセン・モノマーとの和は組成物の50-99重量%が好ましく、ビスフェノールAモノマーは1-50重量%が好ましい。アントラセン・モノマーを含むコポリマーにおいて、アントラセン・モノマーはコポリマー中に1-20%の割合で含むことが好ましいことが分かった。したがって、1-20%のアントラセン・モノマー、1-50%のビスフェノールAモノマー、および1-49%のベンゾフェノン・モノマーを含む組成物は248 nmに特に強い吸収を持ち、ARCとして用いるのに理想的なコポリマーを生成する。

【0013】ビスフェノールA/ベンゾフェノンおよびビスフェノールA/ベンゾフェノン/アントラセンの両者を含むコポリマーは種々の末端停止剤で停止させることができる。末端停止剤は、ビスフェノールAモノマーのフェノール部分と縮合するハロゲンまたはその他の残基を含むことが好ましい。末端基は特殊な用途に適した性質をコポリマーに付与するように選択することができる。たとえば、縮合ポリマーを酢酸などの酸で停止させると、ポリマーは水酸基を末端に有する。酸末端停止剤コポリマーを処方すると、接着性増進のために反応性のアルコキシシランをポリマー中に導入することが可能になる。これは、反応性のフェノール性ポリマー末端をシ

ラン誘導体と結合させることによって達成される。ハロアルカン ($C_nH_{(2n+1)}X$) もまたコポリマーの末端停止剤として用いることができる。ハロアルkanはアルキル・エーテルで末端停止された、化学的に中性であるためより大きい安定性を示すポリマーを生成する。クロロメチルアントラセンなどのハロアルキルアントラセンもまた末端停止剤として用いることができる。ポリマー主鎖にアントラセン・モノマーを取り入れた上述の場合と同様に、アントラセン末端停止剤をコポリマーに用いると、ポリマーのDUVの248nmでの吸収を増大させる。ラクトン類であるハロアルキル・クマリンもまた末端停止剤として用いることができる。ハロアルキル・クマリンは365nmに吸収を有し、したがって、ハロアルキル・クマリンを末端停止剤として用いると、得られるコポリマーには2つの異なる波長で光を吸収させることができる。具体的に言うと、ポリマー主鎖中のベンゾフェノン・モノマーおよびアントラセン・モノマーは248nmに吸収を有し、アルキルクマリン末端停止剤は365nmに吸収を有する。ハロアルキル芳香族アジドもまたコポリマーの末端停止剤として用いることができる。このアジドを末端停止剤として用いると、コポリマー鎖を高温加熱により架橋させて安定な熱硬化を生じさせることができる。

【0014】本発明の実施においてARCとして用いられる典型的な処方は、75重量%以上の環状ケトンまたはガンマブチロラクトン (GBL) あるいはそれらの組合せなどの担持流体または溶剤中に25重量%以下のコポリマーを含むことが好ましい。ポリマーを溶解することができるその他の溶剤も本発明の範囲内で有用である*

*る。接着と架橋および安定性の増進のためにアルコキシシランや芳香族アジドなど他の試薬も含めることができる。コポリマー、担持流体、および他の成分の重量パーセントは、製造者の必要に応じて広く変えることができる。典型的な組成物は下記のものを含むことができる。

(1) コポリマー 25重量%以下

(2) 環状ケトンまたはGBLあるいはその組合せ 少なくとも75重量%

(3) アルコキシシラン 0-3%、および

(4) 芳香族アジド 0-20%

【0015】ARC組成物はパターン形成されるフォトレジスト材料の下基板の表面に塗布する。ARC組成物の厚みは、基板表面の凹凸寸法の2または3倍が好ましい。ARC組成物はDUV放射線、特に248nmを吸収することにより、上のフォトレジストのマイクロソグラフィを向上させる。

【0016】【例】DUVでフォトレジストをパターン形成する際の本発明のコポリマーによる線幅変動を減少させる能力を試験した。この実験において、6個1組の対照ウェーハに遠紫外型の化学的に増強されたフォトレジストを種々の厚みに塗布した。用いたDUVフォトレジストはシプリー社 (Shipley Co.) から市販されているAPEX-Eであった。ウェーハを0.37NAキャノン (Canon) エキシマ・ステッパによってパターン形成し、0.5μmの一連の線および間隔を形成した。フォトレジストの厚みの変動に対する線幅の変動を下記の表1に示す。

【表1】

膜厚 (Å)	線幅 (μm)
8175	0.47
8350	0.41
8630	0.53
8890	0.45
9340	0.54
9820	0.47

第2の6個1組のウェーハに800ÅのベンゾフェノンとビスフェノールAのコポリマーを塗布し、200℃で60秒間ベークした。次に、対照ウェーハに用いたのと同じ化学的に増強されたフォトレジストを様々な厚さで

ウェーハに塗布した。次に、ウェーハを対照ウェーハと同じ方法で露光した。その結果を表2に示す。

【表2】

膜厚 (Å)	線幅 (μm)
8360	0.51
8690	0.49
8775	0.52
9350	0.49
9790	0.53
9975	0.50

【0017】図1は、表1および2の線幅変動のデータを図示する。コポリマーでプレコートしたウェーハは、被覆なしのウェーハより明らかに線幅変動が少ない。

【0018】

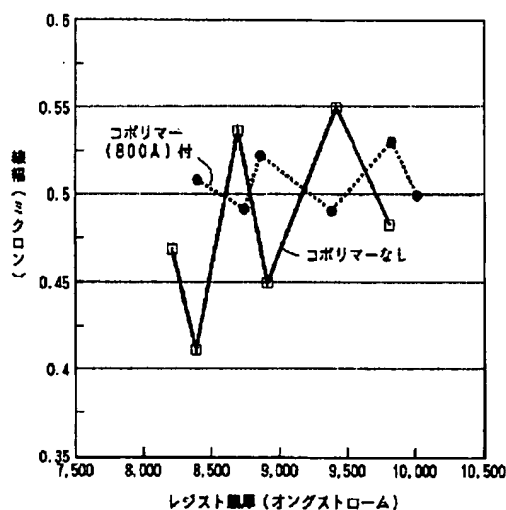
【発明の効果】本発明に従って得られたベンゾフェノン／ビスフェノールA・コポリマーを反射防止膜（ARC）に用いることで、半導体ウェーハなどの基板上にミクロンおよびサブミクロンの大きさのパターンを精度良

く形成することができた。このポリマーは、基本的には248nmの遠紫外光を吸収するが、末端基によって他の波長の光も吸収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ベンゾフェノン／ビスフェノールA・コポリマーをARCとして用いた場合と用いない場合に、フォトリソレジストをパターン形成した結果の線幅変動を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ブライアン・ウェイン・ハーブスト
アメリカ合衆国12603 ニューヨーク州ポ
ーキープシー バルマー・サークル アー
ル・アール1 ボックス355

(72)発明者 レオ・ローレンス・レネハン
アメリカ合衆国12586 ニューヨーク州ウ
ォルデン ワインディング・ブルック・
ドライブ 46

(72)発明者 ウェイン・マーティン・モロー
アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールズ リディア・ド
ライブ 10

(72)発明者 ガリー・トマス・スピニッコ
アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールズ ヴァレー・ロ
ード 23

(72)発明者 ケヴィン・マイケル・ウェルシュ
アメリカ合衆国55441 ミネソタ州プリマ
ス マグノリア・レーン・ノース 1762

(72)発明者 ロバート・ラヴィン・ウッド
アメリカ合衆国12603 ニューヨーク州ボ
ーキープシー アーエージェント・ドライブ
6